

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

02 June 2000 (02.06.00)

International application No.:

PCT/EP99/07708

Applicant's or agent's file reference:

Wa 9845-L

International filing date:

14 October 1999 (14.10.99)

Priority date:

19 November 1998 (19.11.98)

Applicant:

MAYER, Theo et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

02 March 2000 (02.03.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Wa 9845-L	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 07708	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/10/1999
(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 19/11/1998	
Anmelder WACKER-CHEMIE GMBH et al.	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

7

Applicant's or agent's file reference Wa 9845-L	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/07708	International filing date (day/month/year) 14 October 1999 (14.10.99)	Priority date (day/month/year) 19 November 1998 (19.11.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08C 1/04		RECEIVED AUG 06 2001 TC 1700
Applicant WACKER-CHEMIE GMBH		

- This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
- This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

- This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 02 March 2000 (02.03.00)	Date of completion of this report 28 February 2001 (28.02.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/07708

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1,2,4-14, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages 3,3a, filed with the letter of 22 November 2000 (22.11.2000),
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-10, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/07708

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

This report makes reference to the following documents:

D1: EP-A-0 028 348 **F**

D2: DE-A-198 07 561 **G**

D3: DE-A-197 28 997. **D**

The emulsion polymerization of styrene with butadiene belongs to the prior art. The subject matter of the application differs from this, in that, an alkyl ester of an unsaturated carboxylic acid, for example, alkyl acrylate, is added at the conclusion of polymerization.

The novelty of the subject matter of the application is therefore established (PCT Article 33(2)).

As the embodiments demonstrate, the distinguishing feature solves the problem of reducing odour emission.

D1 discloses the addition of, for example, ethyl acrylate at the conclusion of emulsion polymerization of styrene and acrylonitrile involving water-soluble initiators (page 8, line 1), thereby eliminating the residual monomer content of acrylonitrile.

However, D1 does not suggest that this solution is transferable to other polymers or that odour emissions may be reduced at the same time by post-polymerization with ethyl acrylate.

According to D2, unsaturated carboxylic acids are used to reduce the residual monomer content of diene/nitrile polymers. A comparative study reported in the application shows that the use of ethyl acrylate as per the application is unexpectedly more effective than the use of propenoic acid as per D2.

Inventive step (PCT Article 33(3)) should therefore be recognized.

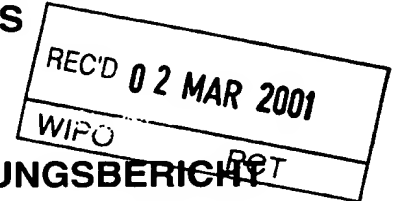
Industrial applicability (PCT Article 33(4)) is established.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



T9

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts. Wa 9845-L	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07708	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/10/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 19/11/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08C1/04		
Anmelder WACKER-CHEMIE GMBH et al.		



1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 02/03/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 28. 02. 01
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Krail, G Tel. Nr. +49 89 2399 8302 

Zu Punkt V

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

- D1: EP 0 028 348 A
- D2: DE 198 07 561 A
- D3: DE 197 28 997 A

Die Emulsionspolymerisation von Styrol mit Butadien gehört zum Stand der Technik. Der Anmeldungsgenstand unterscheidet sich hiervon darin, daß gegen Ende der Polymerisation ein Alkylester einer ungesättigten Carbonsäure zugesetzt wird z.B. Alkylacrylat.

Die Neuheit des Anmeldungsgegenstandes ist also gegeben (Art. 33(2) PCT).

Wie die Ausführungsbeispiele demonstrieren, löst das unterscheidende Merkmal die Aufgabe, die Geruchsemission zu vermindern.

Nun war zwar aus D1 schon folgendes bekannt: Bei der Emulsionspolymerisation, nämlich mit wasserlöslichen Initiatoren, von Styrol und Acrylnitril wird gegen Ende der Polymerisation z.B. Ethylacrylat (S. 8, Z. 1) zugesetzt. Hierdurch wird der Restmonomergehalt an Acrylnitril entfernt.

Andererseits aber geht aus D1 nicht hervor, daß diese Lösung auch auf andere Polymeren übertragbar ist, und daß durch die Nachpolymerisation mit Ethylacrylat zugleich Geruchsemissionen vermindert werden.

Gemäß D2 werden ungesättigte Carbonsäuren zur Absenkung des Restmonomergehalts von Dien/Nitril-Polymeren verwendet. Ein Vergleichsversuch in den Anmeldeunterlagen zeigt, daß das anmeldungsgemäße Ethylacrylat in überraschender Weise wirkungsvoller ist als Acrylsäure gemäß D2.

Die erfinderische Tätigkeit (Art. 33(3) PCT) ist daher anzuerkennen.

Die gewerbliche Anwendbarkeit (Art. 33(4) PCT) ist gegeben.

Die adsorbierende Wirkung von Adsorbenzien hinsichtlich flüchtiger organischer Substanzen ist bekannt. Die WO-A 98/11156 beschreibt ein Verfahren, wonach die Zugabe bereits geringer Mengen (0.1 bis 20 Gew.-% bezogen auf polymere Bestandteile der Dispersion) Aktivkohle in Polymerisatdispersionen die geruchsbildenden flüchtigen Verunreinigungen so stark zu binden mag, daß diese sowohl in den Polymerdispersionen als auch in den unter Verwendung der Polymerisatdispersionen hergestellten Erzeugnissen praktisch nicht mehr wahrgenommen wird. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß für eine wirksame Geruchsminderung die Verweilzeit der Aktivkohle bis zu mehreren Stunden beträgt und anschließend in der Regel (insbesondere für pigmentierte Systeme, z.B. Dispersionsfarben) zur weiteren Verwendung die Dispersion gefiltert werden muß; dies ist sowohl aus ökonomischer Sicht als auch ökologischer Sicht von Nachteil, zumal die Frage der Entsorgung der abfiltrierten kontaminierten Aktivkohle offen bleibt.

Die EP-A 283348 betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Restmonomer, das heißt nicht umgesetztem Acrylnitril aus Acrylnitrilpolymerdispersionen, mittels Nachpolymerisation durch Zugabe von beliebigen Monomeren, welche mit Acrylnitril copolymerisierbar sind. Im Unterschied dazu besteht bei der vorliegenden Anmeldung die Aufgabe auch die von nicht polymerisierbaren Geruchsträgern ausgehende Belastung zu minimieren.

Wässrige Schutzkolloid-stabilisierte Styrol-Butadien-Polymerdispersionen sind zweiphasige Systeme, die aus einer wässrigen Phase und einer Polymerphase bestehen. Den geruchsintensiven Bestandteilen stehen sowohl die dispergierten Polymerisatteilchen als auch das wässrige Dispergiermedium als möglicher Aufenthaltsort zur Verfügung. Zwischen diesen beiden Phasen stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht ein. Der Nachteil der bekannten Methoden zur Absenkung des Anteils an flüchtigen Bestandteilen wässriger Polymerisatdispersionen besteht nun darin, daß sie im wesentlichen entweder nur das wässrige Dispergiermedium oder nur die Polymerisatteilchen erfassen. Das heißt, eine signifikante Gesamtabsenkung des Anteils an flüch-

3a
1-1

tigen Bestandteilen der wässrigen Polymerisatdispersion wird im wesentlichen diffusionskontrolliert erfolgen (wiederholte Einstellung des Verteilungsgleichgewicht), worauf vermutlich die nicht befriedigende Geschwindigkeit der Absenkung des Anteils an flüchtigen Geruchsträger in wässrigen Polymerisatdispersionen bei Anwendung der bekannten Verfahren zurückgeführt werden kann.

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1,2,4-14 ursprüngliche Fassung

3,3a eingegangen am 22/11/2000 mit Schreiben vom 09/11/2000

Patentansprüche, Nr.:

1-10 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07708

☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

Verfahren zur Minderung der Geruchsemission wässriger Schutzkolloid-stabilisierter Vinylaromat-1,3-Dien-Copolymerisatdispersionen

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Minderung der Geruchsemission von wässrigen Schutzkolloid-stabilisierten Vinylaromat-1,3-Dien-Copolymerisatdispersionen sowie von Redispersionspulvern, die durch Trocknung derartiger Polymerisatdispersionen erhältlich sind.

10 Wässrige Polymerdispersionen auf der Basis von Vinylaromat-1,3-Dien-Copolymerisat-Dispersionen und daraus, in der Regel durch Sprühtrocknung hergestellte Redispersionspulver, finden vor allem im Baubereich als Vergütungsmittel in zementären und
15 nicht-zementären, pulverförmigen Fertigmischungen Verwendung. Ein Problem derartiger Dispersionen und Redispersionspulver besteht darin, daß sie in der Regel noch flüchtige geruchsin-
tensive Bestandteile wie z.B. Mercaptane, die als Molekulargewichtsregler bei der Polymerisation dienen, Ammoniak, der zur
20 Neutralisation verwendet wird, Restmonomere, nicht-polymerisierbare Verunreinigungen der Monomere, flüchtige Reaktions-
produkte der Monomere, die unter den Reaktionsbedingungen gebildet werden, sowie flüchtige Abbauprodukte der Polymere ent-
halten. Der resultierende Geruch wird sowohl von den Herstel-
25 lern, als auch von den Verbrauchern als unangenehm empfunden, weshalb ein Bedarf an desodorierten wässrigen Polymerdispersionen besteht.

Bekanntlich werden Polymerisatdispersionen durch physikalische
30 oder chemische Nachbehandlung desodoriert. Als physikalische Verfahren sind beispielsweise destillative Verfahren, insbesondere die Wasserdampfdestillation, sowie das Abstreifen mit
inerten Gasen zu nennen, wie sie beispielsweise in der EP-A
327006 erwähnt sind. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß
35 viele Dispersionen für diese Art der Desodorierung nicht hin-
reichend stabil sind, so daß Koagulatbildung auftritt, was eine aufwendige Filtration vor der weiteren Verwendung zur Folge
hat. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens ist, daß es zwar den

Anteil an flüchtigen Stoffen in der wässrigen Polymerdispersion zu reduzieren vermag, jedoch die Frage der Entsorgung dieser Stoffe offen läßt.

- 5 Es ist auch bekannt, daß Polymerdispersionen durch chemische Nachbehandlung von geruchsintensiven Monomeren befreit werden können. Beispielsweise wird in der DE-A 4419518 beschrieben, daß durch radikalische Nachpolymerisation unter Einwirkung von Redoxinitiatorsystemen, chemisch die Absenkung der Restmonomere
10 erfolgen kann. Die US-A 4529753 beschreibt ein Verfahren, womit der Gehalt an Restmonomeren von wässrigen Polymerisationsdispersionen mittels nach Beendigung der Hauptpolymerisationsreaktion sich anschließender radikalischer Nachpolymerisation durch Einwirkung von besonderen radikalischen Redoxinitiatorsystemen reduziert werden kann. Solche Redoxinitiatorsysteme
15 umfassen wenigstens ein Oxidationsmittel, wenigstens ein Reduktionsmittel sowie ein oder mehrere in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftretende Übergangsmetallionen.
- 20 Nachteilig an den oben empfohlenen Verfahren ist jedoch, daß sie angewendet in geruchsintensiven Polymerdispersionen wie beispielsweise Styrol-Butadien-Dispersionen zwar teilweise den Restmonomergehalt senken können, allerdings den durch Styrol und geruchsintensive Nebenprodukte, beispielsweise Mercaptane,
25 nicht-polymerisierbare Verunreinigungen der Monomere, flüchtige Reaktionsprodukte der Monomere, flüchtige Abbauprodukte der Polymere, bedingten unangenehmen Geruch nicht wirksam zu mindern vermögen.
- 30 Die DE-A 19728997 beschreibt desodorierte wässrige Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch Zugabe des Zinksalzes der Ricinolsäure und/oder des Zinksalzes der Abietinsäure bzw. analoger Harzsäuren und/oder weiterer Zinksalze anderer gesättigter oder ungesättigter hydroxylierter Fettsäuren mit 16 und
35 mehr C-Atomen. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist jedoch, daß sie aufgrund zusätzlicher Elektrolytbelastung die Stabilität der wässrigen Polymerisationsdispersion beeinträchtigt.

Die adsorbierende Wirkung von Adsorbenzien hinsichtlich flüchtiger organischer Substanzen ist bekannt. Die WO-A 98/11156 beschreibt ein Verfahren, wonach die Zugabe bereits geringer Mengen (0.1 bis 20 Gew.-% bezogen auf polymere Bestandteile der Dispersion) Aktivkohle in Polymerisatdispersionen die geruchsbildenden flüchtigen Verunreinigungen so stark zu binden mag, daß diese sowohl in den Polymerdispersionen als auch in den unter Verwendung der Polymerisatdispersionen hergestellten Erzeugnissen praktisch nicht mehr wahrgenommen wird. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß für eine wirksame Geruchsminderung die Verweilzeit der Aktivkohle bis zu mehreren Stunden beträgt und anschließend in der Regel (insbesondere für pigmentierte Systeme, z.B. Dispersionsfarben) zur weiteren Verwendung die Dispersion gefiltert werden muß; dies ist sowohl aus ökonomischer Sicht als auch ökologischer Sicht von Nachteil, zumal die Frage der Entsorgung der abfiltrierten kontaminierten Aktivkohle offen bleibt.

Wässrige Schutzkolloid-stabilisierte Styrol-Butadien-Polymerdispersionen sind zweiphasige Systeme, die aus einer wässrigen Phase und einer Polymerphase bestehen. Den geruchsintensiven Bestandteilen stehen sowohl die dispergierten Polymerisatteilchen als auch das wässrige Dispergiermedium als möglicher Aufenthaltsort zur Verfügung. Zwischen diesen beiden Phasen stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht ein. Der Nachteil der bekannten Methoden zur Absenkung des Anteils an flüchtigen Bestandteilen wässriger Polymerisatdispersionen besteht nun darin, daß sie im wesentlichen entweder nur das wässrige Dispergiermedium oder nur die Polymerisatteilchen erfassen. Das heißt, eine signifikante Gesamtabsenkung des Anteils an flüchtigen Bestandteilen der wässrigen Polymerisatdispersion wird im wesentlichen diffusionskontrolliert erfolgen (wiederholte Einstellung des Verteilungsgleichgewicht), worauf vermutlich die nicht befriedigende Geschwindigkeit der Absenkung des Anteils an flüchtigen Geruchsträger in wässrigen Polymerisatdispersionen bei Anwendung der bekannten Verfahren zurückgeführt werden kann.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß eine Desodorierung sowohl der in der wässrigen Phase als auch der in der Polymerphase befindlichen Geruchsträger erfolgt, wenn gegen Ende der Hauptpolymerisation, dem Reaktionsgemisch Ester von ungesättigten Carbonsäuren zugegeben werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Minderung der Geruchsemission wässriger Schutzkolloid-stabilisierter Vinylaromat-1,3-Dien-Copolymerisatdispersionen und daraus durch

Trocknung erhältlicher Redispersionspulver durch Emulsionspolymerisation eines Gemisches enthaltend mindestens einen Vinylaromaten und mindestens ein 1,3-Dien in Gegenwart von einem oder mehreren Schutzkolloiden und gegebenenfalls Trocknung der damit erhaltenen Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, daß gegen Ende der Polymerisation, wenn der Gesamtgehalt der wässrigen Polymerisatdispersion an freien Monomeren im Bereich > 0 bis ≤ 20 Gew.-% liegt, 0.01 bis 15.0 Gew.-% ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten Alkylester mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest von einfach ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren zugegeben werden, wobei die Angaben in Gew.-% jeweils auf den Polymerisatgehalt der Dispersion bezogen sind.

Bevorzugt werden die Alkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Butylacrylat, Ethylmethacrylat, Ethylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Di-iso-Propylfumarat, Diethylfumarat oder deren Mischungen zugegeben. Besonders bevorzugt ist n-Butylacrylat.

Die genannten Alkylester können als solche oder in wässriger Emulsion zugegeben werden. Die Zugabemenge beträgt bevorzugt 0.1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Polymerisatgehalt der wässrigen Polymerdispersion. Die Zugabe erfolgt gegen Ende der Polymerisation, wenn der Gesamtgehalt der wässrigen Polymerisatdispersion an freien Monomeren im Bereich > 0 bis ≤ 20 Gew.-% liegt, oder anders ausgedrückt der Umsatz der gesamten einge-

setzten Monomermenge im Bereich zwischen $\geq 80\%$ und $< 100\%$ liegt. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe, wenn der Gesamtgehalt der wässrigen Polymerisatdispersion an freien Monomeren, bezogen auf den Polymerisatgehalt der Dispersion, bis auf den Bereich 5 bis 15 Gew.-% abgesunken ist, was einem Umsatz von 85 bis 95 % entspricht. Nach der Zugabe der Alkylester wird die Polymerisation solange weitergeführt bis kein Monomerumsatz mehr zu erkennen ist.

- 10 Geeignete Vinylaromaten sind Styrol und Methylstyrol, vorzugsweise ist Styrol copolymerisiert. Beispiele für 1,3-Diene sind 1,3-Butadien und Isopren, bevorzugt wird 1,3-Butadien. Im allgemeinen enthalten die Copolymerisate 20 bis 80 Gew.-% Vinylaromat und 20 bis 80 Gew.-% 1,3-Dien, wobei gegebenenfalls noch
15 weitere Monomere enthalten sein können, und sich die Angaben in Gewichtsprozent jeweils auf 100 Gew.-% aufaddieren.

- Beispiele für weitere Monomere sind Vinylaromaten und 1,3-Dienen copolymerisierbare Monomere wie Ethylen, Vinylchlorid,
20 (Meth)acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen oder Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen oder Hilfsmonomere wie ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, Mono- und Diester der Fumarsäure
25 und Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere oder nachvernetzende Comonomere, epoxidfunktionelle Comonomere, siliciumfunktionelle Comonomere, Monomere mit Hydroxy- oder CO-Gruppen. Geeignete Comonomere und Hilfsmonomere sind
30 beispielsweise in der PCT-Anmeldung PCT/EP98/06102 beschrieben, deren diesbezügliche Offenbarung Teil dieser Anmeldung sein soll.

- Die Herstellung nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren,
35 erfolgt bei 40°C bis 100°C, vorzugsweise 60°C bis 90°C. Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit den für die Emulsionspolymerisation gebräuchlichen Initiatoren oder Redox-Initiator-Kombinationen, beispielsweise Hydroperoxide wie

tert.-Butylhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azobisisobutyronitril, anorganische Initiatoren wie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure. Die genannten Initiatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0.05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt. Als Redox-Initiatoren verwendet man Kombinationen aus den genannten Initiatoren in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumsulfit, Natriumhydroxymethansulfinat, Ascorbinsäure. Die Reduktionsmittelmenge beträgt vorzugsweise 0.01 bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere.

Die Stabilisierung des Polymerisationsansatzes erfolgt mittels Schutzkolloiden, vorzugsweise ohne zusätzliche Emulgatoren. Geeignete Schutzkolloide, sind vollverseifte und teilverseifte Polyvinylacetate. Geeignet sind auch teilverseifte, hydrophobierte Polyvinylacetate, wobei die Hydrophobierung beispielsweise durch Copolymerisation mit Isopropenylacetat, Ethylen oder Vinylestern von gesättigten alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 11 C-Atomen erfolgen kann. Weitere Beispiele sind Polyvinylpyrrolidone; Polysaccharide in wasserlöslicher Form wie Stärken (Amylose und Amylopectin), Cellulosen und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate; Proteine wie Casein oder Caseinat, Sojaprotein, Gelatine; Ligninsulfonate; synthetische Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Copolymerisate von (Meth)acrylaten mit carboxylfunktionellen Comonomereinheiten, Poly(meth)-acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren und deren wasserlöslichen Copolymere; Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalin-formaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere, Dextrine wie Gelbdextrin.

Bevorzugt werden die genannten teilverseiften Polyvinylacetate und teilverseiften, hydrophobierten Polyvinylacetate. Besonders bevorzugt werden teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol%, und einer Höpplerviskosität (4 %-ige wässrige Lösung, DIN 53015, Methode nach Höppler bei 20°C) von 1 bis 30 mPas, vorzugsweise 2 bis 15 mPas.

Die Schutzkolloide werden im allgemeinen in einer Menge von insgesamt 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, bei der Polymerisation zugesetzt. Vorzugsweise wird der Schutzkolloid-Anteil dabei teilweise vorgelegt und teilweise nach Initiierung der Polymerisation zudosiert. Die Monomere können insgesamt vorgelegt werden, insgesamt zudosiert werden oder in Anteilen vorgelegt werden und der Rest nach der Initiierung der Polymerisation zudosiert werden. Ein geeignetes Herstellungsverfahren ist beispielsweise in der PCT-Anmeldung PCT/EP98/06102 beschrieben, deren diesbezügliche Offenbarung Teil dieser Anmeldung sein soll. Die damit erhältlichen wässrigen Dispersionen haben einen Feststoffgehalt von 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise von 40 bis 65 Gew.-%.

Zur Herstellung der in Wasser redispergierbaren Polymerpulver werden die wässrigen Dispersionen getrocknet, beispielsweise mittels Wirbelschichttrocknung, Gefriertrocknung oder Sprühtrocknung. Vorzugsweise werden die Dispersionen sprühgetrocknet. Die Sprühtrocknung erfolgt dabei in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im allgemeinen im Bereich von 55°C bis 100°C, bevorzugt 70°C bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad, gewählt. Die Verdüsung ist in der PCT-Anmeldung PCT/EP98/06102 beschrieben, deren diesbezügliche Offenbarung Teil dieser Anmeldung sein soll.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Desodorierung der Geruchsemittenten sowohl in der wässrigen als auch in der Polymerphase der Dispersion stattfindet. Vorteilhafterweise reichen dennoch bereits geringe Mengen an Carboxylsäureester für eine desodorierende Wirkung aus, so daß die anwendungstechnischen Eigenschaften der wässrigen Polymerdispersion durch den Zusatz im allgemeinen nicht beeinträchtigt wird. Es wird ebenso weder die Stabilität der dispersiven Verteilung noch die Eignung der Dispersion für eine anschließende Sprühtrocknung beeinträchtigt.

Die Polymerdispersionen und die daraus durch Trocknung hergestellten Dispersionspulver mit verringerter Geruchsemission können in üblicher, dem Fachmann bekannten Weise zu technischen Produkten, wie z.B. als Rezepturbestandteil in Verbindung mit anorganischen, hydraulisch abbindenden Bindemitteln in Bauklebern, Putzen, Spachtelmassen, Fußbodenspachtelmassen, Fugenmörtel, Gips und Farben sowie als Alleinbindemittel für Beschichtungsmittel und Klebemittel sowie als Beschichtungs- und Bindemittel für Textilien und Papier eingesetzt werden.

Die im folgenden aufgeführten Beispiele sollen die Erfindung veranschaulichen, ohne sie jedoch einzuschränken.

Beispiel 1:

In einem Rührautoklaven mit ca. 16 l Inhalt wurden 3.41 l entionisiertes Wasser und 3.85 kg einer 20 Gew.-%igen wässrigen Lösung eines teilverseiften Polyvinylacetats mit einem Hydrolysegrad von 88 Mol%, einer Höpplerviskosität der 4 %-igen Lösung von 4 mPas (DIN 53015, Methode nach Höppler bei 20°C), vorgelegt. Der pH-Wert wurde mit 10 Gew.-%iger Ameisensäure auf 4.0 bis 4.2 eingestellt. Anschließend wurde evakuiert, mit Stickstoff gespült, erneut evakuiert und ein Gemisch aus 4.56 kg Styrol, 2.45 kg 1.3-Butadien und 48.1 g tert.-Dodecylmercaptan eingesaugt. Nach Aufheizen auf 80°C wurde die Polymerisation durch gleichzeitiges Einfahren von zwei Katalysatorlösungen gestartet, von denen die erste aus 197 g entionisiertem Wasser und 66 g einer 40 %-igen wässrigen tert.-Butylhydroperoxidlösung und die andere aus 508 g entionisiertem Wasser und 57 g Natriumformaldehydsulfoxylat bestand. Die Dosierung der Peroxidlösung erfolgte mit einer Zulaufgeschwindigkeit von 44 ml/h, die Natriumformaldehydsulfoxylat-Lösung wurde mit 94 ml/h zudosiert. 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn waren die vorgelegten Monomere zu 87 % umgesetzt. Zu diesem Zeitpunkt begann die Dosierung von 315 g Butylacrylat mit einer Rate von 630 g/h. 2 Stunden nach Beendigung der Butylacrylatdosierung wurden die Initiator dosierungen gestoppt,

der Reaktorinhalt auf 50°C abgekühlt und noch eine Stunde im Vakuum gerührt.

Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 490 nm, die bei einem Festkörpergehalt von 49.3 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 3200 mPas aufwies.

400 Gew.-Teile der Dispersion wurden mit 200 Gew.-Teilen einer 10.3 Gew.-%-igen Lösung eines Polyvinylalkohols (teilverseiftes Polyvinylacetat, Hydrolysegrad 88 Mol%, Viskosität der 4 %-igen Lösung 13 mPas), 0.84 Gew.-Teilen Entschäumer und 135 Gew.-Teilen Wasser versetzt und gründlich gemischt. Die Dispersion wurde durch eine Zweistoffdüse versprüht. Als Verdüskungskomponente diente auf 4 bar vorgepreßte Luft, die gebildeten Tropfen wurden mit auf 125°C erhitzter Luft im Gleichstrom getrocknet.

Das erhaltene trockene Pulver wurde mit 10 % handelsüblichem Antiblockmittel (Gemisch aus Calcium-Magnesium-Carbonat und Magnesiumhydrosilikat) versetzt.

20 Beispiel 2:

Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei bei 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn (87 % Monomerumsatz) 315 g Methylacrylat (anstatt Butylacrylat) innerhalb 30 min zudosiert wurden.

25 Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 512 nm, die bei einem Festkörpergehalt von 50.2 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 2750 mPas aufwies.

Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

Beispiel 3:

Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei bei 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn (87 % Monomerumsatz) 315 g Ethylacrylat (anstatt Butylacrylat) innerhalb 30 min zudosiert wurden.

Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 550 nm, die bei

einem Festkörpergehalt von 50.9 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 3950 mPas aufwies.

Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

5

Beispiel 4:

Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn (87 % Monomerumsatz) 315 g 2-Ethylhexylacrylat (anstatt Butylacrylat) inner-

10 halb 30 min zudosiert wurden.

Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 635 nm, die bei einem Festkörpergehalt von 51.6 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 3750 mPas aufwies.

15 Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

Beispiel 5:

Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn (87 % Monomerumsatz) 315 g Methylmethacrylat (anstatt Butylacrylat) innerhalb 30 min zudosiert wurden.

Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 489 nm, die bei 25 einem Festkörpergehalt von 52.5 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 6450 mPas aufwies.

Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

30 Vergleichsbeispiel 6:

Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn (87 % Monomerumsatz) 315 g Acrylsäure (anstatt Butylacrylat) innerhalb 30 min zudosiert wurden.

35 Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 946 nm, die bei einem Festkörpergehalt von 50.5 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 1930 mPas aufwies.

Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

Vergleichsbeispiel 7:

5 Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn (87 % Monomerumsatz) 315 g Methacrylsäure (anstatt Butylacrylat) innerhalb 30 min zudosiert wurden.

10 Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 865 nm, die bei einem Festkörpergehalt von 51.1 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 2450 mPas aufwies.

Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

15

Beispiel 8:

Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn (87 % Monomerumsatz) 315 g Di-iso-propylfumarat (anstatt Butylacrylat) innerhalb 30 min zudosiert wurden.

Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 564 nm, die bei einem Festkörpergehalt von 51.3 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 4210 mPas aufwies.

25 Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

Beispiel 9:

30 Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn (87 % Monomerumsatz) 315 g Diethylfumarat (anstatt Butylacrylat) innerhalb 30 min zudosiert wurden.

Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 652 nm, die bei 35 einem Festkörpergehalt von 52.1 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 3750 mPas aufwies.

Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

Vergleichsbeispiel 10:

Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei bei 3.5 Stunden nach Polymerisationsbeginn (87 % Monomerumsatz) 315 g Fumarsäuremonoethylester (anstatt Butylacrylat) innerhalb 30 min zudosiert wurden.

Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 856 nm, die bei einem Festkörpergehalt von 51.1 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 4750 mPas aufwies.

Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

Vergleichsbeispiel 11:

Die Herstellung der Dispersion erfolgte analog Beispiel 1, wobei auf die Zugabe von Butylacrylat verzichtet wurde.

Man erhielt eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) von 489 nm, die bei einem Festkörpergehalt von 51.3 % eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 20°C, 20 Upm) von 3970 mPas aufwies.

Alle anderen Maßnahmen zur Herstellung des Dispersionspulvers entsprachen Beispiel 1.

Prüfung der Polymerpulver:

Beurteilung des Geruchs an Dispersionsfilmen von Redispersionen der Dispersionspulver

Zur Herstellung der Filme wurde durch Redispergieren der hergestellten Dispersionspulver in Wasser eine ca. 30 %-ige Dispersion erzeugt. Als Referenzsubstanz diente eine 30 %-ige wässrige Redispergierung des Dispersionspulver aus dem Vergleichsbeispiel.

Die Dispersionen wurden zur Erzeugung von Filmen auf eine Silikonkautschukplatte gegossen und anschließend 24 Stunden bei 23°C getrocknet. Die so erhaltenen Filme vom Format 15 cm x 10 cm wurden in eine auf 75°C vorgeheizte 250ml-Weithalsglasflasche mit Schraubdeckel gefüllt und 5 Minuten in einen auf 75°C geheizten Trockenschrank gestellt. Anschließend ließ man

auf Raumtemperatur abkühlen und den Geruch von acht Testpersonen anhand einer Notenskala von 1 bis 6 (Geruchsintensität) beurteilen. Die Ergebnisse der Geruchsprüfung sind in Tabelle 1 wiedergegeben:

5

Tabelle 1: Ergebnisse der Geruchsprüfung

Beispiel	1	2	3	4	5	V6	V7	8	9	V10	V11
Intensität =>											
Testperson 1	1	4	2	1	3	4	3	3	3	5	6
Testperson 2	2	3	3	2	2	5	3	3	3	6	6
Testperson 3	1	3	2	2	3	5	4	1	4	4	6
Testperson 4	1	4	4	1	4	2	3	3	3	5	5
Testperson 5	1	5	2	3	3	6	5	2	4	6	6
Testperson 6	2	3	3	1	2	5	3	1	2	4	4
Testperson 7	1	2	2	2	3	4	3	2	4	5	6
Testperson 8	2	5	3	1	2	3	4	3	3	4	6

10

Die Ergebnisse von Tabelle 1 zeigen, daß mit der erfindungsgemäßen Vorgehensweise zur Desodorierung von Polymerdispersionen und Dispersionspulver eine deutliche Verminderung der Geruchsbelästigung erhalten wird.

15

Bestimmung des Absitzverhaltens der Pulver (Röhrenabsitz):

20

Zur Bestimmung des Absitzverhaltens wurden jeweils 50 g des Dispersionspulvers in 50 ml Wasser redispergiert, danach auf 0.5 % Festgehalt verdünnt und die Absitzhöhe an Feststoff von 100 ml dieser Redispergion in eine graduierte Röhre gefüllt und das Absetzen nach 1 Stunde und 24 Stunden gemessen. Die Testergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Bestimmung der Blockfestigkeit:

25

Zur Bestimmung der Blockfestigkeit wurde das Dispersionspulver in ein Eisenrohr mit Verschraubung gefüllt und danach mit einem Metallstempel belastet. Nach Belastung wurde im Trockenschrank 16 Stunden bei 50°C gelagert. Nach dem Abkühlen auf

Raumtemperatur wurde das Pulver aus dem Rohr entfernt und die Blockstabilität qualitativ durch Zerdrücken des Pulver bestimmt. Die Blockstabilität wurde wie folgt klassifiziert:

1 = sehr gute Blockstabilität

5 2 = gute Blockstabilität

3 = befriedigende Blockstabilität

4 = nicht blockstabil, Pulver nach Zerdrücken nicht mehr rieselfähig.

Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

10

Tabelle 2:

Beispiel	Röhrenabsatz 1 h/24 h [cm]	Blockfestigkeit
1	0.1 / 0.5	1
2	0.1 / 0.6	1
3	0.2 / 0.8	2
4	0.6 / 1.3	3
5	0.2 / 0.6	1
V 6	0.1 / 0.3	2
V 7	0.1 / 0.4	1
8	0.5 / 0.9	2
9	0.6 / 1.3	2
V 10	0.3 / 0.9	2
V 11	0.1 / 0.5	1

15

Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, daß im allgemeinen die Pulverqualität durch die desodorierende Behandlung nicht in Mitleidenschaft gezogen wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Minderung der Geruchsemission wässriger Schutzkolloid-stabilisierter Vinylaromat-1,3-Dien-
5 Copolymerisatdispersionen und daraus durch Trocknung erhältlicher Redispersionspulver durch Emulsionspolymerisation eines Gemisches enthaltend mindestens einen Vinylaromaten und mindestens ein 1,3-Dien in Gegenwart von einem oder mehreren Schutzkolloiden und gegebenenfalls Trocknung
10 der damit erhaltenen Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, daß gegen Ende der Polymerisation, wenn der Gesamtgehalt der wässrigen Polymerisatdispersion an freien Monomeren im Bereich > 0 bis ≤ 20 Gew.-% liegt, 0.01 bis 15.0 Gew.-% ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten Alkylester mit 1 bis 8 C-
15 Atomen im Alkylrest von einfach ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren zugegeben werden, wobei die Angaben in Gew.-% jeweils auf den Polymerisatgehalt der Dispersion bezogen sind.
20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Alkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure zugegeben werden.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Ester aus der Gruppe umfassend Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Butylacrylat, Ethylmethacrylat, Ethylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Di-iso-
30 Propylfumarat, Diethylfumarat zugegeben werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß 20 bis 80 Gew.-% Styrol und 20 bis 80 Gew.-% 1,3-Butadien, gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Monomere,
35 copolymerisiert werden.
5. Wässrige, Schutzkolloid-stabilisierte Vinylaromat-1,3-Dien-Copolymerisatdispersionen mit verringerter Geruchs-

emission erhältlich nach einem der Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4.

- 5 6. Redispersionspulver auf der Basis von Schutzkolloid-stabilisierten Vinylaromat-1,3-Dien-Copolymerisaten erhältlich nach einem der Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4.
- 10 7. Verwendung der Verfahrensprodukte gemäß Anspruch 1 bis 4 als Rezepturbestandteil in Verbindung mit anorganischen, hydraulisch abbindenden Bindemitteln in Bauklebern, Putzen, Spachtelmassen, Fußbodenspachtelmassen, Fugenmörtel, Gips und Farben.
- 15 8. Verwendung der Verfahrensprodukte gemäß Anspruch 1 bis 4 als Alleinbindemittel für Beschichtungsmittel.
9. Verwendung der Verfahrensprodukte gemäß Anspruch 1 bis 4 als Klebemittel.
- 20 10. Verwendung der Verfahrensprodukte gemäß Anspruch 1 bis 4 als Beschichtungs- und Bindemittel für Textilien und Papier.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/07708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08C1/04 C08F6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08C C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 028 348 A (POLYSAR INT SA) 13 May 1981 (1981-05-13) abstract; claims page 7, line 23 - page 8, line 6 page 2, line 3 - line 14	1-5
A	DE 198 07 561 A (BASF AG) 27 August 1998 (1998-08-27) abstract; claims page 2, line 13 - line 61	1-10
A	DE 197 28 997 A (BASF AG) 12 February 1998 (1998-02-12) cited in the application abstract; claims; examples	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 2000

Date of mailing of the international search report

27/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mettler, R-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07708

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0028348 A	13-05-1981	US 4272425 A CA 1160382 A ES 496274 A GR 70705 A JP 56067314 A	09-06-1981 10-01-1984 01-10-1981 04-01-1983 06-06-1981
DE 19807561 A	27-08-1998	NONE	
DE 19728997 A	12-02-1998	NONE	

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Inter nales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07708

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08C1/04 C08F6/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08C C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 028 348 A (POLYSAR INT SA) 13. Mai 1981 (1981-05-13) Zusammenfassung; Ansprüche Seite 7, Zeile 23 - Seite 8, Zeile 6 Seite 2, Zeile 3 - Zeile 14 ----	1-5
A	DE 198 07 561 A (BASF AG) 27. August 1998 (1998-08-27) Zusammenfassung; Ansprüche Seite 2, Zeile 13 - Zeile 61 ----	1-10
A	DE 197 28 997 A (BASF AG) 12. Februar 1998 (1998-02-12) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele -----	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Januar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mettler, R-M

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07708

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0028348 A	13-05-1981	US 4272425 A	09-06-1981
		CA 1160382 A	10-01-1984
		ES 496274 A	01-10-1981
		GR 70705 A	04-01-1983
		JP 56067314 A	06-06-1981
DE 19807561 A	27-08-1998	KEINE	
DE 19728997 A	12-02-1998	KEINE	